

## IV. Oxydation par l'hydroperoxyde de t.butyle et ses esters.

(Mémoire scientifique)

Arlette TUBUL\*\* et Maurice NAUDET

Laboratoire de Chimie des Corps Gras - Département de Chimie Organique  
Faculté des Sciences - Marseille

RFCG-68-15

### RESUME\*\*\*

*Le peracétate et le perbenzoate de t.butyle sont des agents d'oxydation allylique assez peu actifs mais très spécifiques. Avec l'oléate de méthyle et l'acide oléique, ils conduisent à des mélanges complexes renfermant, à côté de substrat partiellement stéréoisomérisé, des acide-alcools  $\alpha$   $\beta$  insaturés (mélange d'isomères) souillés d'une petite quantité d'acide-diols diallyliques.*

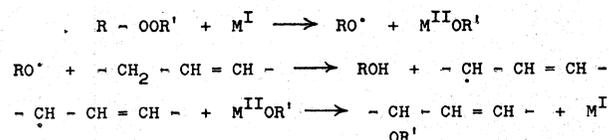
*L'hydroperoxyde de t.butyle est moins réactif et moins spécifique que ses esters. A côté des dérivés précédemment caractérisés il conduit, de plus, à la formation de déhydrodimères.*

*Quel que soit le réactif utilisé, en milieu acétique, les acides hydroxylés sont obtenus sous forme d'acétates. Par contre, en milieu solvant non réactif, on les obtient sous forme libre avec l'hydroperoxyde, et sous forme de benzoate avec le perbenzoate.*

Dans le cadre de l'étude que nous poursuivons depuis plusieurs années déjà sur l'introduction d'une fonction hydroxyle en  $\alpha$  de la liaison éthylénique d'une chaîne grasse monoinsaturée (1, 2, 3) nous avons été amenés à étudier l'action des hydroperoxydes et de leurs esters.

Ces réactifs sont maintenant bien connus et ont donné lieu à de nombreux travaux. En présence de

quantités catalytiques de sels de métaux bivalents, ils subissent une fission, génératrice de radicaux libres, et on admet (4) actuellement que l'oxydation allylique des oléfines se déroule selon le schéma global suivant :



dans lequel ROOR' désigne soit un hydroperoxyde (ROOH) soit un perester (ROOCOR') et M un métal divalent.

\* Ce travail a été réalisé grâce à une subvention des services de Recherche pour l'Agriculture, du Secrétariat pour l'Agriculture des Etats-Unis d'Amérique, que nous sommes heureux de remercier pour l'aide apportée.

\*\* Adresse actuelle : Laboratoire de Chimie Organique — Institut Scientifique fédéral — Yaoundé (Cameroun).

\*\*\* Summary p. 249, Zusammenfassung s. 250, Resumen p. 250.

L'oxydation allylique d'oléfines peu condensées (butènes-hexènes) par les peresters s'est révélée très satisfaisante (4,5) ; par contre, des essais utilisant les hydroperoxydes eux-mêmes ont été moins concluants (6). En raison de la très grande instabilité des peroxydes d'alcoyles primaires et même secondaires, les dérivés des alcools tertiaires, en particulier de l'alcool t. butylique (hydroperoxyde, peracétate, perbenzoate) ont été les plus employés.

Peu d'informations sur cette réaction dans le domaine des chaînes grasses étant à notre disposition, nous avons estimé qu'une étude détaillée ne serait pas inutile, et les résultats que nous avons obtenus font l'objet du présent mémoire.

Après avoir défini les conditions de la réaction, nous examinons l'influence de différents facteurs opérationnels et étudions la structure des composés obtenus. Nous amorçons enfin une discussion théorique relative à l'origine des composés formés.

## I. — ETUDE DE LA REACTION.

### 1. — Oxydation par le peracétate de t. butyle.

#### a) Essais préliminaires.

Nos premiers essais d'oxydation au moyen du peracétate de t. butyle ont été réalisés dans les conditions indiquées par Kochi (4).

Une solution acétique d'oléate de méthyle contenant une quantité catalytique de bromure cuivreux est additionnée d'une quantité équimolaire de réactif préparé selon Milas et Surgenor (7). Après 30 heures de contact à l'ébullition sous atmosphère inerte, le produit gras est récupéré puis analysé (essai 1 du tableau I). Il présente une insaturation notable et renferme de nombreux groupements acétyles. Les spectres infra-rouge et ultra-violet ré-

vèlent à la fois la présence de doubles liaisons isolées, principalement **trans**, et celle de systèmes conjugués, principalement des diènes. Aucune fonction hydroxyle libre ni aucune fonction carbonyle n'est décelable. Par saponification, les chaînons acétyles sont quantitativement remplacés par des groupements hydroxyles. Toutes ces fonctions sont allyliques. En effet, une déshydratation spécifique quantitative les fait disparaître en totalité, tandis qu'apparaissent de nombreux systèmes conjugués, principalement des diènes.

L'étude de la phase aqueuse séparée lors de la récupération du produit gras montre que celle-ci contient encore du peracétate de t. butyle n'ayant pas réagi.

Il est logique de penser, en fonction de l'expérience acquise dans nos travaux antérieurs (2, 3), que les systèmes conjugués présents dans le produit brut sont, une fois encore des artefacts provenant de la pyrolyse des acétates allyliques par suite de conditions opératoires trop brutales.

TABLEAU I

Oxydation de l'oléate de méthyle par le peracétate de t.butyle  
— Réactions conduites en présence de  $Br_2Cu_2$  —

| °<br>K<br>ou<br>°C | Conditions opératoires |           |   |   | Caractéristiques analytiques |       |                                 |          |   |
|--------------------|------------------------|-----------|---|---|------------------------------|-------|---------------------------------|----------|---|
|                    | Température (°C)       | Durée (h) | Solvant (5cm <sup>3</sup> /g oléate)          | moles de peracétate / moles d'oléate de méthyle | Produit saponifié            |       | Produit saponifié et déshydraté |          | Rendement d'hydroxylation allylique (moles %) |
|                    |                        |           |   |   | IJ                           | IOH   | E <sub>1cm</sub> <sup>1%</sup>  |          |   |
|                    |                        |           |   |   |                              |       | à 232 nm                        | à 268 nm |   |
| 1                  | 110                    | 30        | CH <sub>3</sub> COOH                          | 1   | 100,5**                      | 82,5  | 690                             | 79       | 80,1  |
| 2                  | 90                     | 30        | - d° -  | 1   | 83,0                         | 120,0 | 502                             | 58       | 66,2  |
| 3                  | 70                     | 30        | - d° -  | 1   | 83,5                         | 104,0 | 458                             | 59       | 53,8  |
| 4                  | 90                     | 50        | - d° -  | 1   | 85,5                         | 146,0 | 651                             | 80       | 75,9  |
| 5                  | 90                     | 30        | - d° -  | 1,5   | 83,5                         | 147,0 | 640                             | 96       | 76,4  |
| 6                  | 90                     | 30        | - d° -  | 2   | 81,0                         | 175,5 | 770                             | 127      | 93,0  |
| 7                  | 80                     | 30        | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>                 | 1   | 83,5                         | 98,5  | 372                             | 96       | 52,1  |
| 8                  | 75                     | 30        | C Cl <sub>4</sub>                             | 1   | 84,0                         | 76,5  | 285                             | 78       | 40,5  |
| 9                  | 75                     | 30        | C Cl <sub>4</sub><br>(+ irradiation UV)       | 1   | 83,5                         | 85,0  | 320                             | 88       | 45,5  |
| 10                 | 75                     | 30        | C Cl <sub>4</sub><br>(+ peroxyde de benzoyle) | 1   | 84,0                         | 86,0  | 319                             | 90       | 45,8  |
| 11                 | 75                     | 30        | C Cl <sub>4</sub><br>(+ A.I.B.N.)             | 1   | 82,5                         | 86,5  | 325                             | 89       | 46,1  |

\* Nombre de fonctions hydroxyles créées pour 100 doubles liaisons mises en jeu — calculé à partir des absorptions UV après déshydratation.

\*\* Présence de nombreux systèmes diéniques et triéniques conjugués.

L'action du peracétate de t. butyle sur l'oléate de méthyle est donc une réaction extrêmement spécifique qui conduit exclusivement à la formation d'acétates allyliques, ceux-ci étant à plus de 90 % des

monoacétates. Le rendement d'hydroxylation, compte tenu des dégradations, est très satisfaisant puisqu'il atteint 80 %.

#### b) Etude de l'influence des conditions opératoires.

La pyrolyse des acétates allyliques résulte certainement d'une température de réaction trop élevée. En diminuant celle-ci, on fait disparaître complètement celle-là. Cependant, on note, parallèlement, une baisse très sensible du rendement d'hydroxylation puisque à 90° (essai 2) celui-ci est inférieur à 65 % et n'atteint que difficilement 55 % à 70° (essai 3).

Cette baisse de la vitesse d'hydroxylation peut néanmoins être compensée soit en augmentant la durée de la réaction (essai 4), soit en mettant en jeu un excès de réactif par rapport à l'oléate de méthyle (essais 5 et surtout 6). Il est alors possible d'atteindre des taux d'hydroxylation très élevés avec toutefois une augmentation préférentielle des diacétates diallyliques.

Le remplacement de l'acide acétique d'emploi peu agréable et d'élimination difficile par d'autres solvants, n'est pas favorable. Aussi bien au sein du benzène (essai 7) que du tétrachlorure de carbone (essai 8) la vitesse de la réaction est plus faible et ne peut être accrue par l'emploi d'activateurs habituels de réactions radicalaires (peroxydes - irradiation UV - bis azoisobutyronitrile) (essais 9 et 11).

c) Le dosage du peracétate de t. butyle n'ayant pas réagi dans quelques phases aqueuses obtenues lors de la récupération du produit réactionnel, permet alors de dresser un bilan de consommation du réactif. La comparaison de celui-ci avec le rendement d'hydroxylation allylique, montre que tout le peracétate consommé sert à l'hydroxylation allylique, ce qui confirme la très grande spécificité de la réaction.

## 2. — Oxydation par le perbenzoate de t. butyle.

Plusieurs auteurs affirmant que les perbenzoates sont plus réactifs que les peracétates (8), nous avons étudié l'action sur l'oléate de méthyle du per-

TABLEAU II  
Oxydation de l'oléate de méthyle par le perbenzoate de t. butyle  
— Réactions conduites en présence de  $\text{Br}_2\text{Cu}_2$  —

| Essai n° | Conditions opératoires |           |                                      |   | Caractéristiques analytiques |       |  |          |  |
|----------|------------------------|-----------|--------------------------------------|---|------------------------------|-------|--|----------|--|
|          | Température (°C)       | Durée (h) | Solvant (5cm <sup>3</sup> /g oléate) | moles de peracétate / moles d'oléate de méthyle | Produit saponifié            |       | Produit saponifié et déshydraté 1%<br>E <sub>1cm</sub> |          | Rendement d'hydroxylation allylique* (moles %) |
|          |                        |           |                                      |   | IJ                           | IOH   | à 232 nm   | à 268 nm |  |
| 12       | 90                     | 30        | CH <sub>3</sub> COOH                 | 1   | 78,5                         | 136,0 | 580  | 108      | 71,5   |
| 13       | 70                     | 30        | - d° -                               | 1   | 80,5                         | 113,5 | 470  | 68       | 57,5   |
| 14       | 90                     | 30        | - d° -                               | 1,5   | 80,0                         | 131,5 | 680  | 96       | 82,4   |
| 15       | 90                     | 30        | - d° -                               | 2   | 81,0                         | 182,0 | 710  | 152      | 91,8   |
| 16       | 80                     | 30        | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>        | 1   | 81,5                         | 82,5  | 383  | 42       | 44,9   |
| 17       | 75                     | 30        | CCl <sub>4</sub>                     | 1   | 82,0                         | 84,5  | 410  | 38       | 44,6   |

\* Nombre de fonctions hydroxyles créées pour 100 doubles liaisons mises en jeu, — calculé à partir des absorptions UV après déshydratation.

benzoate de t. butyle qui fut mis en jeu dans les mêmes conditions que le peracétate.

Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau II. Dans ses grandes lignes, l'oxydation par le perbenzoate conduit à des résultats similaires à ceux obtenus avec le peracétate. Dans tous les cas :

— l'utilisation du réactif n'est que partielle,

— la réaction est très spécifique et conduit uniquement à la formation d'esters allyliques, principalement des monoesters.

— quel que soit le solvant, pour des proportions équimolaires principalement, les taux d'hydroxylation sont un peu plus élevés (5 % en moyenne) avec le perbenzoate.

Une remarque importante doit toutefois être faite : en milieu acétique (essais 12 à 15) les esters allyliques obtenus sont, comme avec le peracétate, des acétates. Ce n'est qu'en milieu non réactif (CCl<sub>4</sub> - benzène) (essais 16-17) que les esters obtenus sont des benzoates, aisément caractérisables par leur spectre IR.

### 3. — Oxydation par l'hydroperoxyde de t. butyle.

La préparation des esters d'hydroperoxydes impose l'obtention intermédiaire des hydroperoxydes eux-mêmes. Il nous a paru par suite, utile d'étudier l'action de ces derniers, bien qu'ils soient réputés être moins actifs (6) et bien que la possibilité de réactions secondaires (formation de dimères) ait déjà été signalée (9).

prévoir une réaction secondaire qui ne se produit pas avec les peresters.

### 4. — Etude des produits d'oxydation.

#### a) Produits résultant de l'action des peresters.

Les phases grasses obtenues après 30 h. de réaction à 90° dans l'acide acétique entre des quantités équimoléculaires d'oléate de méthyle et de peracétate ou de perbenzoate de t. butyle, ont été étudiées en vue de déterminer la structure exacte des produits formés.

Les produits bruts ont d'abord été saponifiés. Une fraction d'entre eux préalablement déshydratée puis méthylée a été étudiée par chromatographie en phase gazeuse (sur DEGS). Quels que soient la provenance des produits étudiés et leur taux d'hydroxylation, seuls sont présents sur les chromatogrammes, les pics relatifs à l'octadécanoate de méthyle,

aux isomères conjugués de l'octadécadiénoate de méthyle et de l'octadécatriénoate de méthyle. Une évaluation quantitative en présence d'un étalon interne (palmitate de méthyle) indique que tous les constituants présents ont été totalement élués.

Une autre fraction des acides obtenus par saponification a été cristallisée dans l'hexane à basse température. La fraction hydroxylée est la moins soluble et peut être purifiée par recristallisation. Les acides hydroxyoctadécénoïques sont ainsi obtenus à plus de 96 % de pureté avec un rendement de 48,2 %. Leur étude par spectrographie infra-rouge et par chromatographie sur couche mince d'acide silicique imprégné de nitrate d'argent montre qu'il s'agit des isomères **trans** et uniquement de ceux-ci.

Ces acide-alcools ont été ensuite déshydratés (2). Les acides conjugués formés ont dans l'ultra-violet les absorptions spécifiques suivantes ( $E_{1\%}^{1\text{cm}}$ ) :

à 232 nm : 803 - à 268 nm : 159

TABLEAU III

### Oxydation de l'oléate de méthyle par l'hydroperoxyde de t. butyle

— Réactions conduites en présence de  $\text{Br}_2\text{Cu}_2$  —

| N°<br>Exp. | Conditions opératoires |              |  |  | Caractéristiques analytiques |       |  |          | Rendement<br>d'hydroxylation<br>allylique*<br>(moles %) |
|------------|------------------------|--------------|--|--|------------------------------|-------|--|----------|---|
|            | Température<br>(°C)    | Durée<br>(h) | Solvant<br>(5cm <sup>3</sup> /g<br>oléate) | moles de<br>peracétate<br>/<br>moles<br>d'oléate<br>de méthyle | Produit saponifié            |       | Produit saponifié<br>et déshydraté<br>$E_{1\%}^{1\text{cm}}$ |          |   |
|            |                        |              |  |  | IJ                           | IOH   | à 232 nm   | à 268 nm |   |
| 18         | 90                     | 30           | $\text{CH}_3\text{COOH}$                   | 1  | 79,0                         | 66,5  | 336  | 24       | 37,4  |
| 19         | 90                     | 30           | -d°- <del>***</del>                        | 1  | 78,5                         | 73,5  | 351  | 41       | 40,8  |
| 20         | 90                     | 50           | -d°-                                       | 1  | 89,0 <sup>x</sup>            | 110,5 | 590  | 91       | 72,2  |
| 21         | 90                     | 30           | -d°-                                       | 2  | 77,5                         | 176,4 | 782  | 125      | 94,7  |
| 22         | 80                     | 30           | $\text{C}_6\text{H}_6$                     | 1  | 78,5                         | 31,5  | 141  | 15       | 16,5  |
| 23         | 75                     | 30           | $\text{CCl}_4$                             | 1  | 76,5                         | 25,5  | 136  | 12       | 15,5  |
| 24         | 90                     | 30           | néant                                      | 1  | 77,0                         | 82,5  | 380  | 50       | 45,5  |

\* Nombre de fonctions hydroxyles créées pour 100 doubles liaisons mises en jeu, calculé à partir des valeurs UV après déshydratation.

\*\* Concentration 2 cm<sup>3</sup>/g. X Présence de systèmes conjugués.

Les résultats obtenus résumés dans le tableau III peuvent se résumer ainsi :

— l'hydroperoxyde de t. butyle est moins réactif que ses esters. Cette différence de réactivité sensible en milieu acétique, apparaît très nettement en milieu solvant non réactif, mais s'efface partiellement en l'absence de solvant.

— Comme ses esters, l'hydroperoxyde de t. butyle conduit à la formation d'hydroxyles allyliques, à l'exclusion de toute formation d'alcools non allyliques ou de cétones.

— Les alcools allyliques formés n'apparaissent à l'état libre qu'en milieu solvant non réactif ou en l'absence de solvant. En milieu acétique par contre, ils sont totalement estérifiés.

— La comparaison faite pour quelques essais de bilans d'utilisation du réactif et d'hydroxylation allylique montre qu'une partie du réactif consommé n'a pas servi à l'hydroxylation allylique, ce qui laisse

Ces mêmes acides déshydratés sont enfin oxydés par le mélange permanganate/periodate et les acides de coupure, après méthylation, analysés par C.P.V. (sur APEG). Sur les chromatogrammes, on note la présence de 6 pics : 3 sont attribuables aux monoacides à 7, 8 et 9 atomes de carbone, et 3 aux diacides de même longueur de chaîne. Dans chaque groupe les rapports molaires sont de 1/2/1. On note aussi la présence de deux pics secondaires très faibles attribués aux mono- et di- acides en C<sub>6</sub>. Ceci permet de conclure que les acides hydroxylés obtenus par saponification dérivent des 4 acétyloctadécénoates de méthyle isomères possibles, que ceux-ci sont présents en quantités équimoléculaires, et qu'ils sont accompagnés de faibles quantités des diacétates diallyliques correspondants.

La fraction non hydroxylée a été séparée par chromatographie [selon Naudet *et al* (10)] des produits saponifiés, puis dégradée par le mélange periodate/permanganate. Sur les chromatogrammes des produits de coupure seuls sont présents les pics correspondant aux mono-et diacides en C<sub>6</sub>. La double liaison des chaînes non hydroxylées n'a donc pas migré le long de la chaîne.

Une forte absorption à 967 <sup>cm</sup><sup>-1</sup> ayant été notée dans un spectre IR qualitatif, une détermination quantitative des liaisons **trans** a été faite. Elle a indiqué que 75 % au moins des chaînes non hydroxylées avaient subi une stéréoisomérisation.

#### b) Produits résultant de l'action des hydroperoxydes.

Une phase grasse obtenue dans les mêmes conditions que précédemment (réaction équimolaire pendant 30 h. au sein de l'acide acétique) a été étudiée en vue de déterminer la structure des produits formés.

Le produit brut saponifié puis déshydraté a tout d'abord été examiné par chromatographie en phase vapeur (sur DEGS). L'étude qualitative du chromatogramme révèle la présence uniquement de monoènes, diènes conjugués et triènes conjugués, comme lors de l'étude des produits provenant du traitement par les peresters. Par contre, l'étude quantitative avec étalon interne fait apparaître un déficit pondéral d'environ 15 % ; une chromatographie sur Versamid conduit au même résultat.

L'examen par chromatographie sur couche mince du produit brut de saponification [avec déshydratation sur la plaque (2)] relève la présence d'un composé inconnu dont le R<sub>f</sub> est inférieur à celui des acides insaturés.

L'ensemble des résultats obtenus au cours des divers stades de l'étude de la réaction avec l'hydro-

peroxyde de t. butyle et des produits qu'elle engendre, met donc en évidence la formation d'un composé supplémentaire que l'on peut vraisemblablement penser être un dimère.

Afin d'essayer de l'isoler puis de le caractériser, nous avons utilisé la chromatographie mixte d'adsorption et partage selon Frankel *et al* (11) en l'étendant au stade préparatif. Rappelons que cette technique met en jeu une colonne d'acide silicique imprégnée de benzène à 2 % de méthanol et que l'élution est faite d'abord par du benzène à 25 % de méthanol puis par de l'éther sulfurique. Lorsque cette technique est appliquée aux acides gras totaux provenant d'une oxydation par le peracétate ou le perbenzoate de t. butyle, deux fractions seulement peuvent être mises en évidence : l'une correspond à des acides non hydroxylés, l'autre à des acides hydroxylés. Lorsque l'on examine par contre les acides gras totaux provenant d'une oxydation par l'hydroperoxyde de t. butyle, en plus des deux fractions précédentes, une fraction supplémentaire, éluee intermédiairement, peut être isolée.

Dans un cas comme dans l'autre, l'analyse de la première fraction (acides non hydroxylés) montre qu'il s'agit d'un mélange d'acides octadécénoïques stéréoisomères à forte proportion de forme **trans**, souillés d'acides octadécadiénoïques conjugués résultant de phénomènes parasites de déshydratation pendant la séparation. L'analyse des produits de coupure permet de conclure, dans tous les cas, que la double liaison des chaînes monoéniques non transformées n'a pas migré le long de la chaîne.

L'étude des diverses fractions acides hydroxylés montre qu'il s'agit uniquement d'acides hydroxy  $\alpha\beta$  insaturés **trans** sous forme d'un mélange équimoléculaire des 4 isomères habituels contenant une faible proportion d'acide-diols diallyliques.

Donc, en ce qui concerne les acides non transformés et les acides hydroxylés, les résultats obtenus avec l'hydroperoxyde de t. butyle sont identiques à ceux obtenus avec les peresters.

La fraction intermédiaire présente dans les produits d'oxydation par l'hydroperoxyde de t. butyle est homogène par chromatographie sur couche mince. Elle ne renferme pas de fonctions hydroxyles ou cétones. Son indice d'iode est de 75,5. Par dosage acidimétrique on lui attribue une masse moléculaire apparente de 280, mais par cryométrie dans le benzène, on trouve une masse moléculaire réelle de 550. Il s'agit donc d'un dimère. Dans son spectre IR qui présente une forte bande d'absorption à 967 <sup>cm</sup><sup>-1</sup> (liaison éthylénique **trans**) on ne peut déceler aucun accident relatif aux liaisons - C - O - C ou

- C-OO-C -. On doit donc penser que la liaison entre les deux chaînes grasses est une liaison carbone-carbone et que l'on se trouve donc en présence d'un déhydrodimère. Ce résultat est compatible avec les masses moléculaires apparentes et réelles trouvées.

La méthode de Frankel *et al* nous paraissant être toutefois spécifique des oxydimères (liaisons interchaînes par pont — C-O-C —), nous avons voulu nous assurer du comportement chromatographique exact des déhydrodimères. Pour cela nous avons fait réagir selon les indications de Paschke *et al* (12) le diperoxyde de t. butyle sur l'oléate de méthyle, ce qui nous a permis après distillation sous pression très réduite, d'obtenir une fraction très enrichie en déhydrodimères et ne contenant pas de produits d'oxydation. Les volumes de rétention de ces dimères, dans les conditions de Frankel, sont identiques à ceux indiqués par cet auteur et à celui que nous avons trouvé pour la fraction dimère formée lors de l'action de l'hydroperoxyde de t. butyle.

## 5. — Discussion.

Les faits les plus saillants mis en évidence au cours de cette étude peuvent se résumer ainsi :

Les peresters sont des agents d'hydroxylation allylique très spécifiques, tandis que l'action des hydroperoxydes s'accompagne d'une réaction parasite de déhydrodimérisation.

Les composés dérivant de l'alcool butylique tertiaire, relativement simples à préparer, sont toutefois peu actifs. Leur activité dépend à la fois de leur nature — décroissant du perbenzoate au peracétate et à l'hydroperoxyde — et de celle du solvant au sein duquel la réaction est conduite, l'acide acétique étant nettement préférable aux solvants inertes.

La réaction s'accompagne d'une isomérisation géométrique, totale pour les chaînes qui sont oxydées, partielle pour celles qui ne le sont pas.

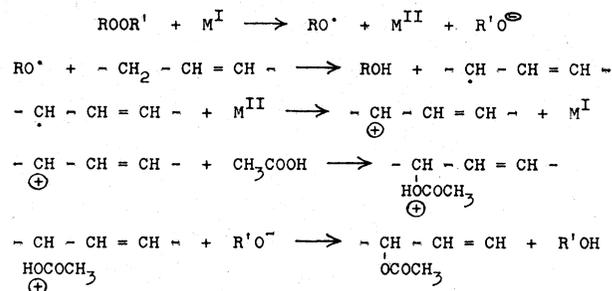
En milieu acétique, quel que soit le réactif utilisé, il se forme uniquement les acétates allyliques.

Le mécanisme rappelé au début de ce mémoire doit être complété de la manière suivante :

Les stéréoisomérisations et les migrations de doubles liaisons qui se produisent doivent intervenir au niveau du radical alkyl intermédiaire.

En présence d'hydroperoxydes, la formation de dimères résulte certainement de la rencontre de deux radicaux alkyls libres par suite, vraisemblablement en raison de la très faible activité de ce réactif, d'une concentration insuffisante en ions  $\text{HO Cu}^{\text{II}}$ .

La formation au sein de l'acide acétique exclusivement d'acétates quel que soit le réactif utilisé suggère une participation du solvant selon le schéma proposé par Walling et Zavitsai (13) :



Signalons pour mémoire, que les conditions opératoires décrites pour l'oléate de méthyle, sont applicables sans aucun changement à l'acide oléique. Dans ce cas, la très grande différence de solubilité entre l'acide élaïdique et les acétates d'acide-alcools allyliques, permet d'envisager une technique très simple de préparation des acides hydroxyoctadécénoïques.

## II. — PARTIE EXPERIMENTALE.

### 1) Préparation des réactifs.

L'hydroperoxyde de t. butyle et ses esters ont été préparés selon les indications de la littérature (7).

#### a) Hydroperoxyde de t. butyle.

On mélange de l'acide phosphorique à 85 % (210 g) à du perhydrol à 50 % (124 g), puis on ajoute ensuite sous vive agitation de l'alcool t. butylique (72 g). On porte le mélange à 45°, maintient cette température pendant 6 h. Par refroidissement à température ambiante pendant une nuit, le mélange déphase ; la phase organique est extraite à l'éther sulfurique, lavée d'abord avec une solution aqueuse à 5 % de bicarbonate de sodium, puis à l'eau. Après séchage sur sulfate de sodium, le solvant est évaporé à basse température (Rdt. 75 %).

#### b) Peresters de t. butyle.

A de l'hydroperoxyde de t. butyle (68,5 g) refroidi à 10°, on ajoute simultanément, sous vigoureuse agitation et sans que la température ne s'élève, une solution aqueuse à 30 % de potasse (146 g) et le chlorure d'acide choisi (0,534 mole). Après fin de l'addition, l'agitation est poursuivie pendant une heure. Par repos, deux phases se séparent. La phase organique est extraite à l'éther sulfurique puis lavée à l'eau. Après séchage sur sulfate de sodium, le sol-

vant est évaporé à basse température (Rdt : peracétate : 46 % - perbenzoate : 61 %).

## 2) Conditions générales d'oxydation.

Le protocole opératoire général suivant, a été adopté :

Dans un ballon de 100 cm<sup>3</sup> à fond plat et à tubulure d'entrée de gaz, on place 5 g (0,0169 mole) d'oléate de méthyle en solution dans 25 cm<sup>3</sup> de solvant, 0,15 g de bromure cuivreux Br<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub> et la quantité voulue de réactif. On fait barboter un courant d'azote désoxygéné et séché, puis on plonge le ballon muni d'un réfrigérant à reflux et d'un barreau magnétique dans un bain d'huile porté à la température voulue grâce à un agitateur magnétique chauffant. Après le temps voulu, le ballon est rapidement refroidi. Après filtration sur papier pour éliminer l'insoluble, le filtrat peut être traité de deux façons selon le solvant employé. Si le solvant est soluble dans l'eau, la solution est diluée à l'eau et la phase grasse rassemblée dans l'éther de pétrole, lavée et séchée. Dans le cas contraire, la solution est lavée puis séchée telle quelle.

Le produit d'oxydation est ensuite traité dans nos conditions habituelles (saponification, déshydratation) et analysé à chaque stade selon les techniques habituellement utilisées dans ce laboratoire.

## 3) Essai de préparation d'acides hydroxyoctadécénoïques.

100 g d'acide oléique en solution dans 250 cm<sup>3</sup> d'acide acétique sont mélangés avec 68,5 g de perbenzoate de t. butyle et 1 g de Cu<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>. Après 30 heures de chauffage à 90°, le produit brut d'hydroxylation est récupéré. Il pèse 118 g. On le dissout dans 1.200 cm<sup>3</sup> d'éther de pétrole et on porte à -20° C

pendant 3 heures. Un précipité se forme qui est préparé par filtration. Ce précipité pèse 37 g ; il s'agit d'acide élaïdique impur (F : 39° C).

Le filtrat est évaporé à sec, le résidu (40 g) est saponifié pendant 2 heures à l'ébullition par une solution aqueuse de potasse N, puis la solution de savons est décomposée par H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2N. On récupère après lavage, 35 g d'acides hydroxyoctadécénoïques bruts qui peuvent être purifiés par cristallisation à -30° de l'éther de pétrole.

## BIBLIOGRAPHIE

- (1) M. Naudet, E. Ucciani et A. Peretz, *Revue fse Corps gras* 11, 247 (1964).
- (2) A. Tubul-Peretz, M. Naudet et E. Ucciani, *Revue fse Corps gras* 13, 155 (1966).
- (3) A. Tubul, E. Ucciani et M. Naudet, *Revue fse Corps Gras* 14, 13 (1967).
- (4) K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* 84, 774 (1962).
- (5) M.S. Kharash et A. Fono, *J. Org. Chem.* 24, 606 (1959).
- (6) W.F. Brill et M. Indictor, *J. Org. Chem.* 29, 710 (1964).
- (7) N.A. Milas et D. Surgenor, *J. Am. Chem. Soc.* 68, 642 (1946).
- (8) M.S. Kharash et J. Sosnovski, *J. Am. Chem. Soc.* 80, 750 (1958).
- (9) E.H. Farmer et C.C. Moore, *J. Chem. Soc.*, London 149 (1951).
- (10) M. Naudet, A. Check el Kar, S. Biasini et J. Pasero, *Revue fse Corps gras* 12, 455 (1965).
- (11) E.N. Frankel, C.D. Evans, H.A. Moser, D.G. Mc Connel et J.C. Cowan, *J. Am. Oil Chemists' Soc.* 38, 130 (1961).
- (12) R.F. Paschke, L.E. Peterson, S.A. Harrison et D.H. Wheeler, *J. Am. Oil Chemists' Soc.* 41, 56 (1964).
- (13) C. Walling et A. Zavitsas, *J. Am. Chem. Soc.* 85, 2084 (1963).